

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-079847
(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.CI. C04B 35/571

(21)Application number : 09-231471 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP
(22)Date of filing : 27.08.1997 (72)Inventor : OOTSUKI MASAMI
WADA HIROAKI
TAKAHASHI KEICHI

(54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing high-grade silicon carbide sintered compact, having high density and electroconductivity as well as high heat conductivity and useful in fields such as semiconductor industry, electronic information machine industry or the like.

SOLUTION: This method for producing a silicon carbide sintered compact comprises a step for sintering a mixture of silicon carbide powder with a nitrogen source and a non-metallic sintering auxiliary at 2,000–2,400° C or comprises a step for producing silicon carbide powder containing nitrogen by baking a solid material, obtained by homogeneously mixing a silicon source containing one or more kinds of liquid silicon compounds with a carbon source containing one or more kinds of liquid organic compounds and a nitrogen source and a polymerizing or crosslinking catalyst, under a non-oxidizing atmosphere and a step sintering a mixture of silicon carbide powder containing nitrogen with a non-metallic sintering auxiliary at 2,000 to 2,400° C and the resultant sintered compact has ≥ 2.9 g/cm³ density and $\leq 1 \Omega \cdot \text{cm}$ volume resistivity and contains ≥ 150 ppm nitrogen. It is preferable that the nitrogen source is a compound producing nitrogen by heating and the non-metallic sintering auxiliary is a resorcin type phenol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-79847

(43)公開日 平成11年(1999)3月23日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/571

識別記号

F I

C 0 4 B 35/56

1 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-231471

(22)出願日 平成9年(1997)8月27日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 大月 正珠

東京都武蔵村山市中藤3-36-5

(72)発明者 和田 宏明

神奈川県川崎市中原区下小田中6-1-1
-203

(72)発明者 高橋 佳智

神奈川県藤沢市円行1873-2

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】炭化ケイ素焼結体の製造方法

(57)【要約】

【課題】高密度であって、且つ、導電性を有し、高熱伝導率を兼ね備えた高品位の、半導体工業、電子情報機器産業などの分野において有用な炭化ケイ素焼結体の効率のよい製造方法を提供する。

【解決手段】炭化ケイ素粉末と窒素源と非金属系焼結助剤との混合物を、2000～2400℃の温度条件で焼結する工程を含むか、又は、ケイ素源と、炭素源と、窒素源と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、窒素を含有する炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を、2000～2400℃の温度条件で焼結する工程とを含み、得られた焼結体の密度が2.9g/cm³以上、体積抵抗率が1Ω·cm以下であり、窒素を150ppm以上含有することを特徴とする。ここで、窒素源が加熱により窒素を生成する化合物であり、非金属系焼結助剤がレンタル型フェノールであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化ケイ素粉末と少なくとも1種以上の窒素源と非金属系焼結助剤との混合物を、2000～2400℃の温度条件で焼結する工程を含み、得られた焼結体の密度が2.9g/cm³以上、体積抵抗率が1Ω·cm以下であり、窒素を150ppm以上含有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項2】 少なくとも1種以上の液状のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の液状の有機化合物を含む炭素源と、加熱により窒素を生成する少なくとも1種以上の窒素源と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を、2000～2400℃の温度条件で焼結する工程とを含み、得られた焼結体の密度が2.9g/cm³以上、体積抵抗率が1Ω·cm以下であり、窒素を150ppm以上含有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項3】 前記非金属系焼結助剤がレゾール型フェノールであることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化ケイ素焼結体の製造方法に関し、詳しくは、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として有用な高密度で、且つ、導電性を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭化ケイ素は、共有結合性の強い物質であり、従来より高温強度性、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性等の優れた特性を生かして多くの用途で用いられてきた。最近では、電子情報機器材料、半導体製造用材料の分野において、ウェハの処理温度の上昇、ウェハ径の増大、処理単位の増大によって、従来の石英部品における如き熱変形やフッ酸などの薬液洗浄による変質のない、さらに耐熱性の良好で、且つ、密度と純度の高い炭化ケイ素焼結体が要望されている。

【0003】 上述のとおり、炭化ケイ素は、強い共有結合性のために、難焼結性である。緻密質炭化ケイ素焼結体を製造する方法としては、ホットプレス法、反応焼結法、常圧焼結法が知られている。

【0004】 ホットプレス法は、炭化ケイ素を高圧下で焼結する方法であり、金属系焼結助剤として、アルミニウムを添加したものが初期 (J. Am. Ceram. Soc. 第39巻、11号386-389頁、1956年) に報告されて以来、様々な金属系助剤を用いて研究

がなされており、中でもBeOを添加したホットプレス焼結による高伝導性且つ電気絶縁性の焼結体が1980年に開発されている（「炭化ケイ素セラミックス」第327-343頁、内田老鶴圃、1988年）。

【0005】 反応焼結法は、(1) 原料混合工程（炭化ケイ素粉末と炭素粉末とを混合する工程）、(2) 成形加工工程、(3) 反応焼結工程、さらに、所望によって(4) 後加工工程、という各工程からなる。この方法は、(3) 反応焼結工程において、既に成形された炭素粒子をケイ化するものであり、成形体の寸法変化が少なく、焼結助剤を必要としない利点があり、高純度の焼結体が得やすいため、半導体用部品の製造などに利用されている。しかしながら、この方法で得られた焼結体は未反応金属ケイ素を含有するため、耐熱性、耐薬品性や高強度を要求される分野で使用される部品、治具に用いるには制限があった。

【0006】 常圧焼結法は、炭化ケイ素を焼結するにあたり、金属系焼結助剤を使用することを特徴とする方法あり、1974年にS/Prochazkaの“Ceramics for High Performance Applications”第239頁により提案された。この方法によって高温強度を有する高密度構造部材が得られるようになり、炭化ケイ素の研究開発が進展した。ここで焼結助剤として、ホウ素、アルミニウム、ベリリウム等の金属やその化合物である金属系焼結助剤と、カーボンブラック、グラファイト等の炭素系焼結助剤との二種類が組み合わせて用いられている。ここで重要な金属系焼結助剤の作用としては、最適な焼結助剤として用いられるホウ素について述べれば、粒界への偏析による粒界エネルギーの減少、炭素-ホウ素系物質の粒界拡散の促進、表面拡散抑制等が挙げられ、炭素系焼結助剤の作用については、炭化ケイ素粒子の表面酸化層の除去効果が推定されるが、いずれも詳細は未だ明らかではない。

【0007】 いずれにせよ、ここで用いられる金属系焼結助剤は、高温での使用時や薬液洗浄処理中に金属不純物が溶出するため、得られた焼結体は半導体製造装置等の分野への応用には適さなかった。

【0008】 これらの課題を解決する手段として、特開昭60-108370号において、シラン化合物を熱分解して得られた特殊な超微粉炭化ケイ素を用いて、助剤を添加することなく、ホットプレス法により緻密焼結体を得る方法が提案された。しかしながら、得られる焼結体の各種特性は明確にされていない。さらに、これに関連して、「炭化ケイ素セラミックス」（内田老鶴圃、1988年刊行）第89頁には、この製法で製造された粉体を用いてもホウ素（焼結助剤として）の添加が不可欠である旨の記載がある。

【0009】 このホットプレス法の改良として、特開平2-199064号には、CVDプラズマ法により合成

した超微粉炭化ケイ素粉末を用いて、助剤を全く用いずにホットプレス法により緻密焼結体を得る方法が提案されている。しかしながら、この文献に記載される方法においても、鉄等の不純物が数 ppm以上含まれており、満足できるレベルとは言い難いこと、この系で焼結助剤としての機能を果たしていると考えられる平均粒径 30 nm の超微粉炭化ケイ素粉末が高コストであること、このような超微粉は表面酸化に対して取扱上の多大な注意を必要とすること、などを考慮すれば、いまだ上記課題が解決しているとはい難い。

【0010】従って、公知の製造方法によっては、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品等への使用に適する高密度で不純物含有量の少ない炭化ケイ素焼結体を得ることは困難であり、そのような焼結体も市販されていなかった。

【0011】また、炭化ケイ素は周知のとおり化合物半導体であるが、そのバンドギャップが非常に大きいために絶縁性を示す。このため、炭化ケイ素に安定した導電特性を付与しようとする場合には、伝導電子を炭化ケイ素焼結体に注入する必要があり、一般的には、B、A₁、Ga 等のIII族元素 (pドーパント) 及びN、P、As 等のIV族元素 (nドーパント) 等の不純物をドープさせて導電性を付与することが考えられる。しかし、金属元素は半導体プロセスに悪影響を与えることが知られており、上述の元素の中で非金属であるのは窒素のみであるが、従来の炭化ケイ素焼結体では、前述の如くその製造にホウ素等の金属系焼結助剤が不可欠であったため、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品等に使用すると金属による汚染が発生するなどの問題を有していた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特殊な原料を必要とすることなく、高密度であって、且つ、導電性を有し、高熱伝導率を兼ね備えた高品位の、半導体工業、電子情報機器産業などの多くの分野において有用な炭化ケイ素焼結体の効率的な製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の窒素源を原料として使用し、焼結温度を制御することにより、この目的にかなう炭化ケイ素焼結体を製造しうることを見いだし、本発明を完成した。即ち、本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、炭化ケイ素粉末と少なくとも 1 種以上の窒素源と非金属系焼結助剤との混合物を、2000~2400℃の温度条件で焼結する工程を含み、得られた焼結体の密度が 2.9 g/cm³ 以上、体積抵抗率が 1 Ω·cm 以下であり、窒素を 150 ppm 以上含有することを特徴とする。

【0014】また、本発明の請求項 2 に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、少なくとも 1 種以上の液状のケ

イ素化合物を含むケイ素源と、加熱により炭素を生成する少なくとも 1 種以上の液状の有機化合物を含む炭素源と、少なくとも 1 種以上の窒素源と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固体物を非酸化性雰囲気下で焼成して窒素を含有する炭化ケイ素粉末を製造する工程と、該窒素を含有する炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を、2000~2400℃の温度条件で焼結する工程とを含み、得られた焼結体の密度が 2.9 g/cm³ 以上、体積抵抗率が 1 Ω·cm 以下であり、窒素を 150 ppm 以上含有することを特徴とする。

【0015】ここで、前記非金属系焼結助剤は、レゾール型フェノールであることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】本発明の炭化ケイ素焼結体に原料として用いられる炭化ケイ素粉末は、α型、β型、非晶質或いはこれらの混合物等が挙げられるが、特に、β型炭化ケイ素粉末が好適に使用される。本発明の炭化ケイ素焼結体においては、炭化ケイ素成分全体のうち、β型炭化ケイ素の占める割合が 70% 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 80% 以上であり、100% β型炭化ケイ素であってもよい。従って、原料となる炭化ケイ素粉末のうち、β型炭化ケイ素粉末の配合量は 60% 以上、さらには、65% 以上であることが好ましい。

【0018】この β型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β型炭化ケイ素粉末を用いることができる。この炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度化の観点からは小さいことが好ましく、0.01~10 μm 程度、さらには、0.05~1 μm 程度であることが好ましい。粒径が 0.01 μm 未満であると、計量、混合などの処理工程における取扱が困難となり、10 μm を超えると比表面積が小さく、即ち、隣接する粉体との接触面積が小さくなり、高密度化が困難となるため、好ましくない。

【0019】好適な炭化ケイ素粉体の態様としては、粒径が 0.05~1 μm、比表面積が 5 m²/g 以上、遊離炭素 1% 以下、酸素含有量 1% 以下のものが好適に用いられる。また、用いられる炭化ケイ素粉末の粒度分布は特に制限されず、炭化ケイ素焼結体の製造時において、粉体の充填密度を向上させること及び炭化ケイ素の反応性の観点から、2つ以上の極大値を有するものも使用しうる。

【0020】なお、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためにには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉体を用いればよい。

【0021】高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも 1 種以上の液状のケイ素化合物を含むケイ素源と、加熱により炭素を生成する少なくとも 1 種以上の液

状の有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法により得ることができる。

【0022】高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられるケイ素化合物（以下、適宜、ケイ素源と称する）としては、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも一種は液状のものから選ばなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシランの重合体が用いられる。アルコキシランの中ではテトラアルコキシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシラン、エトキシラン、プロポキシラン、ブトキシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からはエトキシランが好ましい。また、テトラアルコキシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。本発明において酸化ケイ素とは、SiO₂の他、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉体）等を含む。

【0023】これらケイ素源のなかでも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシランのオリゴマー及びテトラエトキシランのオリゴマーと微粉体シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20 ppm以下であることが好ましく、5 ppm以下であることがさらに好ましい。

【0024】また、高純度炭化ケイ素粉末の製造に使用される加熱により炭素を生成する有機化合物としては、液状のものその他、液状のものと固体のものとを併用することができ、残炭率が高く、且つ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物、具体的には例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状物も用いられ、特にレゾール型フェノール樹脂が好ましい。また、その純度は目的により適宜制御選択が可能であるが、特に高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には、各金属を5 ppm以上含有していない有機化合物を用いることが望ましい。

【0025】本発明に使用される原料粉体である高純度炭化ケイ素粉体を製造するにあたっての、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO₂ガスの揮

散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉体中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0～2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.5以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択しても良い。但し、雰囲気の圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためにC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前記C/Si比の範囲に限定するものではない。

【0026】なお、遊離炭素の焼結の際の作用は、本発明で用いられる炭化ケイ素粉体の表面に被覆された非金属系焼結助剤に由来する炭素によるものに比較して非常に弱いため、基本的には無視することができる。

【0027】また、本発明においてケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物とを均質に混合した固形物を得るために、ケイ素源と該有機化合物の混合物を硬化させて固形物とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法が挙げられる。硬化触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しうう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用いる。

【0028】この原料混合固形物は必要に応じ加熱炭化される。これは窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中800℃～1000℃にて30分～120分間該固形物を加熱することにより行われる。

【0029】さらに、この炭化物をアルゴン等の非酸化性雰囲気中1350℃以上2000℃以下で加熱することにより炭化ケイ素が生成する。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択できるが、より効率的な生成のためには1600℃～1900℃での焼成が望ましい。

【0030】また、より高純度の粉体を必要とする時には、前述の焼成時に2000～2100℃にて5～20分間加熱処理を施すことにより不純物をさらに除去できる。

【0031】以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に特願平7-241856号として出願した単結晶の製造方法に記載された原料粉体の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシラン、テトラアルコキシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成し

て炭化ケイ素粉体を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉体を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において5～20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含み、前記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以下である炭化ケイ素粉体を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。

【0032】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法においては、炭化ケイ素焼結体に窒素を導入する工程として、前記の原料炭化ケイ素粉末の製造時において、ケイ素源と炭素源とを混合して焼成し、炭化ケイ素粉体を製造する工程において、ケイ素源、炭素源に同時に少なくとも1種以上の窒素含有化合物（以下、適宜窒素源と称する）を添加する方法、又は、これらの原料炭化ケイ素粉末から炭化ケイ素焼結体を製造する焼結工程において、非金属系焼結助剤とともに窒素源を添加した後、焼成する方法が挙げられる。

【0033】ここで窒素源として用いられる物質としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、ポリイミド樹脂及びその前駆体、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、トリエチルアミン等の各種アミン類が挙げられる。

【0034】この窒素源の添加量としては、炭化ケイ素粉末の製造時に、ケイ素源と同時に添加する場合には、ケイ素源1gに対して80μg～1000μgである。また、非金属系焼結助剤と一緒に添加する場合には、非金属系焼結助剤1gに対して200μg～2000μg、好ましくは1500μg～2000μgである。

【0035】また、本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、前記炭化ケイ素粉末と混合されて用いられる非金属系焼結助剤としては、加熱により炭素を生成する、所謂炭素源と称される物質が用いられ、加熱により炭素を生成する有機化合物又はこれらで表面を被覆された炭化ケイ素粉末（粒径：0.01～1μm程度）が挙げられ、効果の観点からは前者が好ましい。

【0036】加熱により炭素を生成する有機化合物としては、具体的には、残炭率の高いコールタールピッチ、ピッチャーラー、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の单糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらは炭化ケイ素粉末と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性或いは熱融解性のように加熱することにより軟化するもの或いは液状となるものが好適に用いられるが、なかでも、得られる成形体の強度が高いフェノール樹脂、特に、レゾール型フェノール樹脂が好適である。

【0037】この有機化合物は加熱されると粒子表面

（近傍）においてカーボンブラックやグラファイトの如き無機炭素系化合物を生成し、焼結中に炭化ケイ素の表面酸化膜を効率的に除去する焼結助剤として有効に作用すると考えられる。なお、カーボンブラックやグラファイト粉末を焼結助剤として添加しても本発明の効果を得ることはできない。

【0038】本発明において、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を得る際に、非金属系焼結助剤を溶媒に溶解又は分散させて混合することが好ましい。溶媒は、非金属系焼結助剤として使用する化合物に対して好適なもの、具体的には、好適な加熱により炭素を生成する有機化合物であるフェノール樹脂に対しては、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等を選択することができる。また、この非金属系焼結助剤及び溶媒についても不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

【0039】炭化ケイ素粉末と混合される非金属系焼結助剤の添加量は少なすぎると焼結体の密度が上がりず、多過ぎると焼結体に含まれる遊離炭素が増加するため高密度化を阻害する虞があるため、使用する非金属系焼結助剤の種類にもよるが、一般的には、10重量%以下、好ましくは2～5重量%となるように添加量を調整することが好ましい。この量は、予め炭化ケイ素粉末の表面のシリカ（酸化ケイ素）量をフッ酸を用いて定量し、化学量論的にその還元に充分な量を計算することにより決定することができる。

【0040】なお、ここでいう炭素としての添加量とは、上記の方法により定量されたシリカが非金属系焼結助剤に由来する炭素で、下記の化学反応式により還元されるものとし、非金属系焼結助剤の熱分解後の残炭率（非金属系焼結助剤中で炭素を生成する割合）などを考慮して得られる値である。

【0041】

【化1】 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$
また、本発明の炭化ケイ素焼結体においては、炭化ケイ素焼結体中に含まれる炭化ケイ素に由来する炭素原子及び非金属系焼結助剤に由来する炭素原子の合計が30重量%を超え、40重量%以下であることが好ましい。含有量が30重量%以下であると、焼結体中に含まれる不純物の割合が多くなり、40重量%を超えると炭素含有量が多くなり得られる焼結体の密度が低下し、焼結体の強度、耐酸化性等の諸特性が悪化するため好ましくない。

【0042】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、まず、炭化ケイ素粉末と、非金属系焼結助剤とを均質に混合するが、前述の如く、非金属系焼結助剤であるフェノール樹脂をエチルアルコールなどの溶媒に溶解し、炭化ケイ素粉末と十分に混合する。このとき、窒素源を添加する場合には、非金属系焼結助剤と共に添加することができる。

【0043】混合は公知の混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。混合は、10~30時間、特に、16~24時間にわたって行うことが好ましい。十分に混合した後は、溶媒の物性に適合する温度、例えば、先に挙げたエチルアルコールの場合には50~60℃の温度、で溶媒を除去し、混合物を蒸発乾固させたのち、篩にかけて混合物の原料粉体を得る。なお、高純度化の観点からは、ボールミル容器及びボールの材質を金属となるべく含まない合成樹脂にする必要がある。また、乾燥にあたっては、スプレードライヤーなどの造粒装置を用いてもよい。

【0044】本発明の焼結体の製造方法において必須の工程である焼結工程は、粉体の混合物又は後記の成形工程により得られた粉体の混合物の成形体を、温度200~2400℃、圧力300~700kgf/cm²、非酸化性雰囲気下で成形金型中に配置し、ホットプレスする工程である。

【0045】ここで使用する成形金型は、得られる焼結体の純度の観点から、成形体と金型の金属部とが直接接触しないように、型の一部又は全部に黒鉛製の材料を使用するか、金型内にテフロンシート等を介在させることが好ましい。

【0046】本発明においてホットプレスの圧力は300~700kgf/cm²の条件で加圧ができるが、特に、400kgf/cm²以上の加圧した場合には、ここで使用するホットプレス部品、例えば、ダイス、パンチ等は耐圧性の良好なものを選択する必要がある。

【0047】ここで、焼結工程を詳細に説明するが、焼結体を製造するためのホットプレス工程の前に以下の条件で加熱、昇温を行って不純物を十分に除去し、非金属系焼結助剤の炭化を完全に行わせしめた後、前記条件のホットプレス加工を行うことが好ましい。

【0048】即ち、以下の2段階の昇温工程を行うことが好ましい。まず、炉内を真空下、室温から700℃に至るまで、緩やかに加熱する。ここで、高温炉の温度制御が困難な場合には、700℃まで昇温を連続的に行ってもよいが、好ましくは、炉内を10⁻⁴ torrにして、室温から200℃まで緩やかに昇温し、該温度において一定時間保持する。その後、さらに緩やかに昇温を続け、700℃まで加熱する。さらに700℃前後の温度にて一定時間保持する。この第1の昇温工程において、吸着水分や有機溶媒の脱離が行われ、さらに、非金属系焼結助剤の熱分解による炭化が行われる。200℃前後或いは700℃前後の温度に保持する時間は焼結体のサイズによって好適な範囲が選択される。保持時間が十分であるか否かは真空度の低下がある程度少なくなる時点をめやすにできる。この段階で急激な加熱を行うと、不純物の除去や非金属系焼結助剤の炭化が十分に行われず、成形体に亀裂や空孔を生じさせる虞が

あるため好ましくない。

【0049】一例を挙げれば、5~10g程度の試料に関しては、10⁻⁴ torrにして、室温から200℃まで緩やかに昇温し、該温度において約30分間保持し、その後、さらに緩やかに昇温を続け、700℃まで加熱するが、室温から700℃に至るまでの時間は6~10時間程度、好ましくは8時間前後である。さらに700℃前後の温度にて2~5時間程度保持することが好ましい。

【0050】真空中で、さらに700℃から1500℃に至るまで、前記の条件であれば6~9時間ほどかけて昇温し、1500℃の温度で1~5時間ほど保持する。この工程では二酸化ケイ素、酸化ケイ素の還元反応が行われると考えられる。ケイ素と結合した酸素を除去するため、この還元反応を十分に完結させることが重要であり、1500℃の温度における保持時間は、この還元反応による副生物である一酸化炭素の発生が完了するまで、即ち、真空度の低下が少なくなり、還元反応開始前の温度である1300℃付近における真空度に回復するまで、行うことが必要である。この第2の昇温工程における還元反応により、炭化ケイ素粉体表面に付着して緻密化を阻害し、大粒成長の原因となる二酸化ケイ素が除去される。この還元反応中に発生するSiO、COを含む気体は不純物元素を伴っているが、真空ポンプによりこれらの発生気体が反応炉へ絶えず排出され、除去されるため、高純度化の観点からもこの温度保持を十分に行うことが好ましい。

【0051】これらの昇温工程が終了した後に、高圧ホットプレスを行うことが好ましい。温度が1500℃より高温に上昇すると焼結が開始するが、その際、異常粒成長を押さえるために300~700kgf/cm²程度までをめやすとして加圧を開始する。その後、炉内を非酸化性雰囲気とするために不活性ガスを導入する。この不活性ガスとしては、窒素あるいは、アルゴンなどを用いるが、高温においても非反応性であることから、アルゴンガスを用いることが望ましい。

【0052】炉内を非酸化性雰囲気とした後、温度を2000~2400℃、圧力300~700kgf/cm²となるように加熱、加圧をおこなう。プレス時の圧力は原料粉体の粒径によって選択することができ、原料粉体の粒径が小さいものは加圧時の圧力が比較的小さくても好適な焼結体が得られる。また、ここで1500℃から最高温度である2000~2400℃までへの昇温は2~4時間かけて行うが、焼結は1850~1900℃で急速に進行する。さらに、この最高温度で1~3時間保持し、焼結を完了する。

【0053】ここで最高温度が2000℃未満であると高密度化が不十分となり、2400℃を超えると粉体若しくは成形体原料が昇華(分解)する虞があるため好ましくない。また、加圧条件が500kgf/cm²未満

であると高密度化が不十分となり、 700 kg f/cm^2 を超えると黒鉛型などの成形型の破損の原因となり、製造の効率から好ましくない。

【0054】この焼結工程においても、得られる焼結体の純度保持の観点から、ここで用いられる黒鉛型や加熱炉の断熱材等は、高純度の黒鉛原料を用いることが好ましく、黒鉛原料は高純度処理されたものが用いられるが、具体的には、 2500°C 以上の温度で予め十分ベーキングされ、焼結温度で不純物の発生がないものが望ましい。さらに、使用する不活性ガスについても、不純物が少ない高純度品を使用することが好ましい。

【0055】本発明では、前記焼結工程を行うことにより優れた特性を有する炭化ケイ素焼結体が得られるが、最終的に得られる焼結体の高密度化の観点から、この焼結工程に先立って以下に述べる成形工程を実施してもよい。以下にこの焼結工程に先立って行うことができる成形工程について説明する。ここで、成形工程とは、炭化ケイ素粉末と、非金属系焼結助剤と、所望により窒素源と、を均質に混合して得られた原料粉体を成形金型内に配置し、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で、5~60分間にわたり加熱、加圧して予め成形体を調整する工程である。ここで、原料粉体の金型への充填は極力密に行なうことが、最終的な焼結体の高密度化の観点から好ましい。この成形工程を行うと、ホットプレスのために試料を充填する際に嵩のある粉体を予めコンパクトになしするので、この成形工程を繰り返すことにより厚みの大きい成形体を製造し易くなる。

【0056】加熱温度は、非金属系焼結助剤の特性に応じて、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲、圧力 $60 \sim 100 \text{ kg f/cm}^2$ の範囲で、充填された原料粉体の密度を 1.5 g/cm^3 以上、好ましくは、 1.9 g/cm^3 以上とするようにプレスして、加圧状態で5~60分間、好ましくは $20 \sim 40$ 分間保持して原料粉体からなる成形体を得る。ここで成形体の密度は、粉体の平均粒径が小さくなる程高密度にしにくくなり、高密度化するために成形金型内に配置する際に振動充填等の方法をとることが好ましい。具体的には、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 程度の粉体では密度が 1.8 g/cm^3 以上、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 程度の粉体では密度が 1.5 g/cm^3 以上であることがより好ましい。それぞれの粒径において密度が 1.5 g/cm^3 又は 1.8 g/cm^3 未満であると、最終的に得られる焼結体の高密度化が困難となる。

【0057】この成形体は、次の焼結工程に付す前に、予め用いるホットプレス型に適合するように切削加工を行うことができる。好ましくは非金属系焼結助剤を表面被覆したこの成形体を前記の温度 $2000 \sim 2400^\circ\text{C}$ 、圧力 $300 \sim 700 \text{ kg f/cm}^2$ 、非酸化性雰囲気下で成形金型中に配置し、ホットプレスする工程即ち焼成工程に付して、高密度、高純度の炭化ケイ素焼結体

を得るものである。このとき、炭化ケイ素粉体中にあるいは／及び非金属系焼結助剤とともに少なくとも 500 ppm の窒素成分が含まれていれば、焼結後は焼結体中に窒素がほぼ均一に 200 ppm 程度固溶した、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を有する焼結体が得られる。

【0058】ここで、焼結温度が 2000°C 未満であると高緻密化（焼結）が不十分となり、また 2400°C を超えると粉体もしくは成形体原料が昇華（分解）する虞があるとともに、含有窒素が蒸発してしまうため高密度化と導電性が不十分となり、また、圧力が 700 kg f/cm^2 を超えると黒鉛型などの成形体破損の原因となり、製造効率上好ましくない。

【0059】なお、導電性の発現機構と焼結温度との関係は、詳しくは明らかではないが、炭化ケイ素焼結体中の微構造が 2000°C 未満では非金属系焼結助剤に由来するカーボン相を電子が流れる機構が支配的であるのに對して、 2000°C 以上で粒界を横切って電子が流れる機構が支配的になることが分かっている。また、その他の要因としては非金属系焼結助剤のうち特に好ましいレゾール型のフェノール樹脂が炭化する過程において、アモルファスカーボン又はガラス状カーボンからグラファイトに変化することも考えられる。

【0060】以上の製造方法により得られた炭化ケイ素焼結体は、十分に高密度化されており、密度は 2.9 g/cm^3 以上である。得られた焼結体の密度が 2.9 g/cm^3 未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大し、汚染性が悪化するため好ましくない。炭化ケイ素焼結体の密度は、 3.0 g/cm^3 以上であることがより好ましい。

【0061】また、得られた焼結体が多孔質体であると、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性や機械強度に劣る、洗浄が困難である、微小割れが生じて微小片が汚染物質となる、ガス透過性を有する等の物性的に劣る点を有することになり、用途が限定されるなどの問題点も生じてくる。

【0062】本発明の製造方法により得られる炭化ケイ素焼結体の不純物元素の総含有量は、 10 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下であるが、半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、非金属系焼結助剤と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固体物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれる不

純物元素の総含有量を100 ppm以下にすることができる。なお、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、且つ、原子番号3以上であり、原子番号6~8及び同14の元素を除く元素をいう。

【0063】その他、本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の好ましい物性について検討するに、例えば、室温における曲げ強度は50.0~65.0 kgf/mm²、1500°Cにおける曲げ強度は55.0~80.0 kgf/mm²、ヤング率は3.5×10⁴~4.5×10⁴、ピッカース硬度は2000 kgf/mm²以上、ポアソン比は0.14~0.21、熱膨張係数は3.8×10⁻⁶~4.2×10⁻⁶ (°C⁻¹)、熱伝導率は150 W/m·k以上、比熱は0.15~0.18 cal/g·°C、耐熱衝撃性は500~700 ΔT°Cであることが好ましい。

【0064】本発明の如く非金属系焼結助剤を用いて得られた焼結体は、密度2.9 g/cm³以上の高密度品であり、良好な焼結をもって得られるため、導電性を発現する多結晶半導体となる傾向にある。即ち、電気伝導に寄与する伝導電子は、粒界を挟んで炭化ケイ素結晶間を流れるため、粒界相と炭化ケイ素の接合部も導電性の発現に重要である。伝導電子の移動特性は、トンネル伝導と熱励起伝導とに大別される。

【0065】また、炭化ケイ素焼結体は窒素を150 ppm以上固溶状態で含有することにより粒界に生じる空間電荷層のバリアが約0.15 eV以下となるため、良導電性が達成される。このときの炭化ケイ素焼結体の体積抵抗率は10⁰ Ω·cmを示す。窒素の含有量を200 ppm以上にすると、粒界の空間電荷層のバリアが0.026 eV以下となり、常温(300 K)でもこのバリアを熱励起で飛び越えることができ熱励起伝導を発現するのみならず、トンネル伝導も起こる。

【0066】一般に半導体の体積抵抗の温度依存性は、温度上昇に伴って減少した後(NTC領域)、上昇に転ずる(PTC領域)ことが知られている。このとき、体積抵抗率の温度変化が小さい程、通電発熱体として使用した場合の温度制御は容易になる。ここで炭化ケイ素焼結体に含まれる窒素固溶量が多い程、NTC領域とPTC領域の変局温度は低温側へとシフトする。即ち、本発明の炭化ケイ素焼結体の如く、窒素の含有量を150 ppm以上、好ましくは200 ppm以上とすることにより、体積抵抗率の変化が最も大きい低温部におけるNTC領域を小さくすることができ、これにより、常温から高温までの温度変化による体積抵抗率変化量を低減できる。

【0067】この作用機構を模式図を用いて説明する。図1は、炭化ケイ素焼結体の粒界近傍を流れる電流の模式図で、E_v-E_cは炭化ケイ素のバンドギャップ、E_d-E_cはドナーレベル、そして山型になっている部分

が粒界バリアである。炭化ケイ素焼結体(多結晶系)の導電機構は、室温付近では導電キャリアである電子に粒界バリアを乗り越えるだけの熱エネルギーが不足しているため、電子がトンネル効果により粒界バリアを突き抜ける伝導が支配的であり、500~700°C以上の高温域では熱励起により粒界バリアを乗り越える伝導が支配的である。高温での抵抗温度特性を正特性にするためには、固溶した窒素が放出する電子が全て粒界バリアを乗り越えるだけの熱エネルギーを得た状態(半導体理論でいうドナー枯渇と同じ状態)で且つ、格子振動によるフォノン散乱によって移動度が低下して、抵抗が増加する状態になる必要がある。したがって、炭化ケイ素焼結体は、室温付近では単結晶にほぼ等しい導電性を示す。すなわち、炭化ケイ素焼結体の室温抵抗Rは、次式で表される。

$$【0068】 R = 1 / (e · n · \mu)$$

(e: 電子の電荷量、n: 窒素の固溶量、\mu: 電子の移動度)

前記式中、eは物理定数であるから一定である。μは温度によって変化するが室温では一定である。したがって、室温付近での炭化ケイ素焼結体の室温抵抗Rが窒素の含有量に支配されることになる。すなわち、窒素をより多く固溶すれば炭化ケイ素焼結体の室温抵抗Rは低くなり、好ましい導電性を達成するためには、焼結体中の窒素の含有量は150 ppm、好ましくは200 ppmであり、安定性の観点から、窒素は固溶状態で含まれることが好ましい。

【0069】上記の如き本発明の方法により得られた炭化ケイ素焼結体は、使用目的に応じて、加工、研磨、洗浄等の処理が行なわれる。本発明の焼結体は、ホットプレス等により円柱状試料(焼結体)を形成させ、これを径方向にスライス加工することによって製造することができ、その加工方法として、放電加工が好適に用いられる。そして、半導体製造部品、電子情報機器用部品等の使用に供される。

【0070】ここで、本発明による焼結体製部品が使用される主な半導体製造装置としては、露光装置、レジスト処理装置、ドライエッチング装置、洗浄装置、熱処理装置、イオン注入装置、CVD装置、PVD装置、ダイシング装置等を挙げることができ、部品の一例としては、ドライエッチング装置用のプラズマ電極、防護リング(フォーカスリング)、イオン注入装置用のスリット部品(アーバーチャー)、イオン発生部や質量分析部用の防護板、熱処理装置やCVD装置におけるウェハ処理時に用いられるダミーウェハ、また、熱処理装置やCVD装置における発熱ヒーター、特にウェハをその下部において直接加熱するヒーター等が挙げられる。電子情報機器用部品としては、ハードディスク装置用のディスク基盤や薄膜磁気ヘッド基盤等が挙げられ、また、光磁気ディスク表面や各種摺動面に対する薄膜形成のためのスパ

ッタリングターゲットもこの部品に包含される。

【0071】光学用部品としては、シンクロトロン放射光(SR)、レーザー光等の反射鏡等にも使用できる。

【0072】本発明の製造方法においては、本発明の前記加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、焼結用の型の耐圧性を考慮すれば、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

【0073】本発明の原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケイ素源と非金属系焼結助剤、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられる不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量10 ppm以下、さらには500 ppm以下であることが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ずしもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、且つ、原子番号3以上であり、原子番号6~8及び同14の元素を除く元素をいう。

【0074】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

(実施例1) アミンを含むレゾール型フェノール樹脂(熱分解後の残炭率50%)6gと平均粒子径0.5μmで1つの粒度分布極大値を有する高純度n型β-炭化ケイ素(以下、適宜、SiCと称する)粉体9.4gをエタノール溶媒50g中で湿式ボールミル混合した後、乾燥し、直徑20mm、厚さ10mmの円柱状に成形した。この成形体に含まれるフェノール樹脂量及びアミン量はそれぞれ6wt%及び0.1wt%であり、含有窒素量は1000ppmであった。

【0075】この成形体を抵抗加熱式ホットプレス法により700kgf/cm²の圧力下、アルゴンガス雰囲気下にて2300℃の温度で2時間焼結して炭化ケイ素質焼結体を得た。

【0076】得られた炭化ケイ素質焼結体の物性を下記の方法で測定した。

(体積抵抗率) 抵抗率計(ロレスターAP、三菱化学社製)及び半導体用途四深針(電極間隔1mm)を用いて、両端の電極間に1mA通電した時に電位差を内側の電極で読み取る四深針法で測定した。

(β型比率) 試料をメノウ乳鉢解碎した後、X線回折装置を用いてX線回折を行い、得られたスペクトルをRuska法(Journal of Materials Science 14 (1979) 2013-2017)にて解析して結晶形比率を算出した。

(粒界パリア) 電気伝導度σは以下の式で表される。

【0077】

$$\sigma = N \cdot e \cdot p \cdot (-E_d / kT) \cdot e \cdot a T^{-3/2}$$

ここで、Nは不純物固溶濃度、E_dは熱励起に要する活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tはケルビン温

度を表す。

【0078】前記式の両辺をT^{-3/2}で割り、対数を取ると、以下のようになる。

$$\ln (\sigma \cdot T^{-3/2}) = (-E_d / kT) + \ln (N \cdot e \cdot a)$$

これにより、1/Tに対して、 $\ln (\sigma \cdot T^{-3/2})$ をプロット(アーネニウスプロット)し、任意の2本の直線を近似することにより、その傾きから伝導電子生成の活性化エネルギー(E_d)が算出でき、その差を粒界パリアとした。

(窒素分析) 窒素分析はメノウ乳鉢解碎した焼結体10mgを日本アナリスト社製ニッケルカプセルに入れ、LECO社TC-436型酸素窒素同時分析装置で分析した。試料はLECO社グラファイト製るつぼ内で30秒間脱水処理を施した後、2000℃で加熱燃焼させた。この時発生するガスを一旦ダストトラップで浄化した後、熱伝導度検出器を用いて分析した。

【0079】測定の結果、得られた炭化ケイ素質焼結体の密度は3.13g/cm³であり、200ppmの窒素を含有しておりその体積抵抗率は10⁻¹Ω·cmであった。本焼結体におけるβ-SiC結晶粒の含有量を粉末X線回折法(Ruska法)に従って解析したところ、90%がβ型であった。残る10%はα型であり、この比率は焼結時に高温安定型に相転移した結果であると考えられる。このようにして作成した炭化ケイ素質焼結体の粒界パリアは0.1eVであった。これらの結果を下記表1に示す。

【0080】(実施例2) 実施例1と同様にして、成形体を得て、この成形体をホットプレス法により700kgf/cm²の圧力下、アルゴンガス雰囲気下にて2350℃の温度で3時間焼結して炭化ケイ素質焼結体を得た。

【0081】得られた炭化ケイ素質焼結体を、実施例1と同様に評価したところ、密度が3.14g/cm³であった。全炭化ケイ素質に占めるβ型SiCの割合は70%であり、残る30%はα型であった。窒素固溶量は150ppmであり、体積抵抗率は1Ω·cmであった。微構造には粒成長が見られた。

【0082】実施例2で得られた焼結体を実施例1と比較すると、ホットプレス法における加熱温度を50℃上げたことにより、α型SiC結晶が多くなり、窒素固溶量が減少したことが特徴であり、窒素固溶量の減少に伴い体積抵抗率も1桁大きくなった。このときの粒界パリアは0.148eVであり、実施例1に比較すると温度変化における体積抵抗率変化の大きさも若干大きくなつた。評価結果を下記表1に示す。

(実施例3) 出発原料の炭化ケイ素粉末として、含有窒素量は500ppmのものを用いたほかは、実施例1と同様にして炭化ケイ素質焼結体を得た。

【0083】得られた炭化ケイ素質焼結体を実施例1と同

様に評価したところ、密度が 3.10 g/cm^3 であつた。全炭化ケイ素に占める β 型 SiC の割合は 90% 以上であり、焼結体中の含有窒素量は 150 ppm であった。その体積抵抗率は $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。このとき粒界バリアは 0.146 eV であった。

(実施例 4) 出発原料の炭化ケイ素粉末として含有窒素量が 2500 ppm であるものを用いた他は、実施例 1 と同様の方法で炭化ケイ素焼結体を得た。

【0084】得られた炭化ケイ素焼結体を実施例 1 と同様に評価したところ、密度が 3.14 g/cm^3 であり、その焼結体中の含有窒素量は 600 ppm であった。このとき、体積抵抗率は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。粒界バリアは 0.012 eV を示し、常温でも熱励起電子伝導及びトンネルあるいはバルク電子伝導が容易に起こることが確認できた。評価結果を下記表 1 に示す。

(実施例 5) 実施例 1 と同様にして、成形体を得て、この成形体をホットプレス法により 700 kg f/cm^2 の圧力下、アルゴンガス雰囲気下にて 2200°C で 2 時間焼結して炭化ケイ素焼結体を得た。この焼結体の粒度分布は極大値が一つであった。

【0085】得られた炭化ケイ素焼結体を実施例 1 と同様に評価したところ、密度が 2.98 g/cm^3 であり、全炭化ケイ素に占める β 型 SiC の割合は 90% 以上であり、その焼結体中の含有窒素量は 350 ppm であった。このとき、体積抵抗率は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、粒界バリアは 0.024 eV であった。評価結果を下記表 1 に示す。

(比較例 1) 実施例 1 と同様にして、成形体を得て、この成形体をホットプレス法により 700 kg f/cm^2 の圧力下、真空下にて 1200°C で 2 時間焼結して炭化ケイ素焼結体を得た。

【0086】得られた炭化ケイ素焼結体を実施例 1 と同様に評価したところ、密度が 1.25 g/cm^3 であり、その焼結体中の含有窒素量は 830 ppm であった。また、全炭化ケイ素に占める β 型炭化ケイ素の割合が約 100% であった。体積抵抗率は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。評価結果を下記表 1 に示す。微構造には粒成長が見られなかった。このため、伝導電子は炭化ケイ素のグレイン間を移動できず、グレイン外周部のカーボン相を主に移動すると推定された。したがって粒界バリアは測定

できなかった。

(比較例 2) 実施例 1 と同様にして、成形体を得て、この成形体をホットプレス法により 700 kg f/cm^2 の圧力下、真空下にて 1700°C で 0.5 時間焼結して炭化ケイ素質焼結体を得た。

【0087】得られた炭化ケイ素焼結体を実施例 1 と同様に評価したところ、密度が 1.35 g/cm^3 であり、その焼結体中の含有窒素量は 450 ppm であった。また、全炭化ケイ素に占める β 型炭化ケイ素の割合が約 100% であった。体積抵抗率は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。評価結果を下記表 1 に示す。この比較例 2 も比較例 1 と同様に粒界バリアは測定できなかった。

(比較例 3) 粒度分布の極大値が 2 つであり、それぞれのピークの中心値が $0.5 \mu\text{m}$ 及び $10 \mu\text{m}$ で D90/D10 値が 6.5 である高純度 n 型 β -SiC 粉体 9.4 g とレゾール型フェノール樹脂 6 g を、エタノール溶媒中に混合／乾燥して、6% フェノール樹脂被覆 β -SiC 粉末を調製した。この焼結原料粉末の窒素含有量は 1000 ppm であった。この原料粉末を用いて、実施例 1 と同様にして、焼結体を製造した。

【0088】得られた炭化ケイ素焼結体を実施例 1 と同様に評価したところ、体積抵抗率は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を示したが、密度が 2.62 g/cm^3 であり、高緻密化は達成しなかった。これは、原料充填の際、大粒成分が二次気孔を生成するために気孔率が大きくなり、さらに、粒成分が焼結時に異常粒成長するために気孔が増加し、この結果として低密度化したと考えられる。

(比較例 4) 実施例 1 と同様にして、成形体を得て、この成形体をホットプレス法により 700 kg f/cm^2 の圧力下、 2380°C 温度で 2 時間焼結して炭化ケイ素焼結体を得た。

【0089】得られた炭化ケイ素焼結体を実施例 1 と同様に評価したところ、密度が 3.03 g/cm^3 であったものの全炭化ケイ素質に占める β 型の割合が 50% であった。窒素固溶量は 130 ppm であり、体積抵抗率は $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。微構造には粒成長が見られた。評価結果を下記表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

| | 原料粒度 D ₅₀ [μm] | 原料含有 窒素量 [ppm] | 焼結温度 [°C] | 空素含 有量 [ppm] | 体積抵抗 率 [Ω cm] | β型SiC 比率 [%] | 粒界R _{ij} [Bv] | 焼結体 密度 [g/cm ³] |
|-------|---------------------------------|----------------------|--------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 実施例 1 | 0.5 | 1000 | 2300 | 200 | 10 ⁻¹ | >90 | 0.100 | 3.13 |
| 実施例 2 | 0.5 | 1000 | 2350 | 150 | 10 ⁰ | >70 | 0.148 | 3.14 |
| 実施例 3 | 0.5 | 500 | 2300 | 150 | 10 ⁰ | >90 | 0.146 | 3.10 |
| 実施例 4 | 0.5 | 2500 | 2300 | 600 | 10 ⁻¹ | >90 | 0.012 | 3.14 |
| 実施例 5 | 0.2 | 1000 | 2200 | 350 | 10 ⁻² | >90 | 0.024 | 2.88 |
| 比較例 1 | 2.0 | 1000 | 1200 | 830 | 10 ⁰ | ≈100 | 測定不能 | 1.25 |
| 比較例 2 | 0.5 | 1000 | 1700 | 450 | 10 ⁰ | ≈100 | 測定不能 | 1.35 |
| 比較例 3 | 0.5 * | 1000 | 2300 | 350 | 10 ⁻¹ | >90 | 0.026 | 2.62 |
| 比較例 4 | 0.5 | 1000 | 2380 | 130 | 10 ¹ | <50 | 0.172 | 3.03 |

* 原料粒度の極大値を2つ有することを示す。

【0091】前記表1の各実施例並びに比較例に明らかのように、本発明の製造方法により得られた炭化ケイ素焼結体は、十分な密度を有する高密度焼結体であり、窒素含有量も充分であり、実用上好適な導電性を示し、各種の用途に好適に用いられることが分かった。

【0092】一方、焼結温度条件等が本発明の範囲外の比較例の製造方法によっては、高密度で、かつ、好ましい導電性を有する炭化ケイ素焼結体を得ることはできなかつた。

【0093】

【発明の効果】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法によれば、特殊な原料を必要とすることなく、高密度であって、且つ、導電性を有し、高熱伝導率を兼ね備えた高品位の特性を有し、半導体工業、電子情報機器産業などの多くの分野において有用である炭化ケイ素焼結体を効率よく得られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭化ケイ素焼結体の粒界近傍を流れる電流の模式図である。

【図1】

